

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042889

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/38

H01M 4/48

H01M 4/58

H01M 4/66

(21)Application number : 2000-220991

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 21.07.2000

(72)Inventor : TAKAMI NORIO
INAGAKI HIROTAKE

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery improved in overdischarge cycle performance.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with an outer material 2, a positive electrode stored in the outer material 2, a negative electrode stored in the outer material 2, and a nonaqueous electrolyte stored in the outer material 2. The negative electrode comprises a current collector formed of aluminum or an aluminum alloy, and as negative electrode layer supported by the current collector and containing at least one kind of negative electrode active material selected from a group of metal, an alloy and a compound for storing and releasing lithium.



JP 2002-042889 (Partial Translation)

"Non-aqueous electrolyte secondary battery"

[Claim 1]

A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising an outer material, a positive electrode stored in said outer material, a negative electrode stored in said outer material, and a non-aqueous electrolyte stored in said outer material,

wherein said negative electrode includes a current collector made of aluminum or an aluminum alloy, and a negative electrode layer carried on said current collector and containing at least one kind of negative electrode active material selected from a group consisting of a metal, an alloy, and a compound that absorbs and desorbs lithium.

[0013]

Examples of the positive electrode active material mentioned above include a variety of oxides such as manganese dioxide (MnO_2), lithium-manganese composite oxide (e.g. LiMn_2O_4 , LiMnO_2), lithium-nickel composite oxide (e.g. LiNiO_2), lithium-cobalt composite oxide (e.g. LiCoO_2), lithium-nickel-cobalt composite oxide (e.g. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, wherein $0 < x < 1$, x is molar ratio), lithium-manganese-cobalt composite oxide (e.g. $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, wherein $0 < x < 1$, x is molar ratio), and vanadium oxide (e.g. V_2O_5). Also, as the positive electrode active

material, it is possible to use an organic material such as a conductive polymer material and a disulfide-based polymer material. Preferable positive electrode active materials are lithium-manganese composite oxide (LiMn_2O_4), lithium-nickel composite oxide (e.g. LiNiO_2), lithium-cobalt composite oxide (e.g. LiCoO_2), lithium-nickel-cobalt composite oxide (e.g. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) and lithium-manganese-cobalt composite oxide (e.g. $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$).

[0017]

The positive electrode is prepared, for example, by suspending a positive electrode active material, a conductive agent and a binder in an appropriate solvent, applying this suspension onto a current collector of an aluminum foil and the like, and then drying and pressing the same.

[0018]

2) Negative electrode

A current collector of this negative electrode is aluminum or an aluminum alloy. As the aluminum alloy, those containing at least one metal component selected from the group consisting of Mg, Mn, Cr, Zn, Si, Fe and Ni are preferable. The current collector made of such aluminum alloy can be made thinner because it has an improved strength.

[0029]

Examples of the porous separator include a porous

film comprising polyethylene, polypropylene, cellulose or polyvinylidene fluoride (PVdF), and non-woven fabric made of synthetic resin. Among these, a porous film comprising polyethylene or polypropylene, or both of them is preferable because it can improve the safety of a secondary battery.

[0032]

Examples of the organic solvent mentioned above include cyclic carbonates such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC) and vinylene carbonate (VC), chain carbonates such as dimethyl carbonate (DMC), methyl ethyl carbonate (MEC) and diethyl carbonate (DEC), cyclic ethers such as tetrahydrofuran (THF) and 2-methyl tetrahydrofuran (2MeTHF), chain ethers such as dimethoxyethane, and γ -butyrolactone (BL). These organic solvents can be used singly or in a mixture of two or more thereof.

[0044]

As in the present invention, when a current collector made of aluminum or an aluminum alloy is used, by employing a metal, an alloy or a compound that absorbs and desorbs lithium as a negative electrode active material, the lithium absorption potential (versus Li electrode) of the negative electrode active material is higher than the formation potential of lithium-aluminum alloy; therefore, the reaction of the current collector with lithium can be inhibited and the

pulverization of the negative electrode current collector can be inhibited. In consequence, a non-aqueous electrolyte secondary battery having a high capacity and maintaining a long life even in overdischarge cycles.

[0048]

(Example 1)

<Manufacture of positive electrode>

First, 91% by weight of a powder of lithium-cobalt oxide (LiCoO_2) as a positive electrode active material, 2.5% by weight of acetylene black, 3% by weight of graphite and 4% by weight of polyvinylidene fluoride (PVdF) were mixed in N-methylpyrrolidone (NMP) and made into a slurry. This slurry was applied onto both surfaces of a current collector made of an aluminum foil having a thickness of 15 μm , and subsequently dried and pressed to produce a positive electrode having an electrode density of 3.0 g/cm^3 .

[0049]

<Manufacture of negative electrode>

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ as a negative electrode active material, graphite as a conductive agent, and polyvinylidene fluoride (PVdF) were mixed in N-methylpyrrolidone (NMP) solution in a weight ratio of 90:5:5. The obtained slurry was applied onto an aluminum foil having a thickness of 15 μm , and subsequently dried and pressed thereby to produce a negative electrode.

[0050]

<Manufacture of electrode group>

The positive electrode described above, a separator made of a porous film of polyethylene having a thickness of 25 μm , the negative electrode described above, and the separator described above were laminated in sequence and then wound in a spiral form. Next, this was thermally pressed at 90°C to produce an electrode group in a flat form having a width of 30 mm and a thickness of 3.0 mm. The obtained electrode group was housed in a package made of a laminate film having a thickness of 0.1 mm constituted by an aluminum foil having a thickness of 40 μm and polypropylene layers formed on both surfaces of the aluminum foil, and this was vacuum dried at 80°C for 24 hours.

[0051]

<Preparation of liquid non-aqueous electrolyte>

A liquid non-aqueous electrolyte was prepared by dissolving 1.5 mol/L of lithium tetrafluoroborate (LiBF_4) as a solute in a mixed solvent of ethylene carbonate (EC), γ -butyrolactone (BL), and vinylene carbonate (VC) (volume ratio 24:75:1).

[0052]

After the liquid non-aqueous electrolyte was poured into the laminate film package housing the electrode group, the package was completely sealed by heat seal, thereby to produce a non-aqueous electrolyte secondary battery having the structure as shown in FIG. 1 and having a width of 35 mm, a

thickness of 3.2 mm and a height of 65 mm.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-42889
(P2002-42889A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 1 7
4/38		4/38	5 H 0 2 9
4/48		4/48	5 H 0 5 0
4/58		4/58	
4/66		4/66	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-220991 (P2000-220991)

(22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 稲垣 浩貴

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

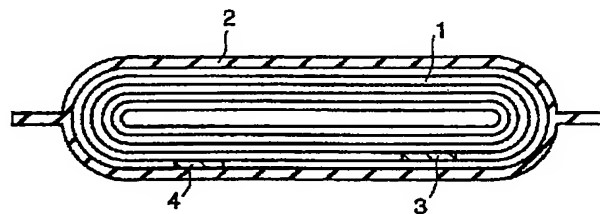
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 過放電サイクル性能が改善された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 外装材2と、前記外装材2内に収納される正極と、前記外装材2内に収納される負極と、前記外装材2内に収納される非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体と、前記集電体に担持されると共に、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質を含有する負極層とを含むことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納される非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体と、前記集電体に担持されると共に、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質を含有する負極層とを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。 10

【請求項2】 前記金属または前記合金は、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si及びSeよりなる群から選択される1種以上を含有し、かつ前記化合物は、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、Se、B、S、C及びNよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有することを特徴する請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記外装材は、樹脂層を含有するシートから構成されることを特徴する請求項1または2記載の非水電解質二次電池。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物または炭素材料を負極に用いた非水電解質二次電池は、高エネルギー密度電池として期待され、盛んに研究開発が進められている。これまでに、活物質として LiCoO_2 または LiMn_2O_4 を含む正極と、リチウムを吸蔵・放出する炭素材料を含む負極とを備えたリチウムイオン電池が広く実用化されている。また、負極において前記炭素材料の代わりに金属酸化物あるいは合金を使用することが検討されている。 30

【0003】 ところで、これら負極の集電体は、現在、銅箔である。集電体として銅箔を含む負極を備えた二次電池を過放電状態にすると、負極の電位が上昇するため、銅箔が溶解し、放電容量が急激に低下して電池寿命が短くなる。このため、前記二次電池には、過放電状態になることを防止するための保護回路が装着されている。しかしながら、このような二次電池は、保護回路が装着されている分、エネルギー密度の点から不利であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、過放電サイクル性能が改善された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る非水電解質 50

二次電池は、外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納される非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体と、前記集電体に担持されると共に、リチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質を含有する負極層とを含むことを特徴とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に係る非水電解質二次電池は、外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納される非水電解質とを具備する。

【0007】 前記負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体と、前記集電体に担持され、かつリチウムを吸蔵放出する金属、合金及び化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質を含有する負極層とを備える。

【0008】 前記非水電解質には、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される液状非水電解質、前記液状非水電解質と高分子材料を複合化したゲル状電解質、または電解質と高分子材料を複合化した固体電解質を使用することができる。前記電解質及び前記有機溶媒には、後述する液状非水電解質の欄で説明するものを使用することができる。また、前記高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリエチレンオキサ이드 (PEO) 等を挙げることができる。

【0009】 以下、本発明に係る非水電解質二次電池の一例を詳細に説明する。

【0010】 この非水電解質二次電池は、正極と負極の間にセパレータを介在した電極群と、前記電極群に含浸される液状非水電解質と、前記電極群が収納される外装材とを具備する。

【0011】 以下、正極、負極、セパレータ、液状非水電解質及び外装材について説明する。

【0012】 1) 正極

この正極は、正極集電体と、前記正極集電体の片面もしくは両面に担持され、活物質及び結着剤を含む正極層とを有する。

【0013】 前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン (MnO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば、 LiNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば、 LiCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、但し、モル比 x は $0 < x < 1$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、但し、モル比 x は $0 < x < 1$)、バナジウム酸化物 (例えば、 V_2O_5) などが挙げ

られる。また、前記正極活物質として、導電性ポリマー材料、ジスルフィド系ポリマー材料などの有機材料を使用しても良い。正極活物質のうちより好ましいのは、高い電池電圧が得られるリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4)、リチウムニッケル複合酸化物 (例えば、 LiNiO_2)、リチウムコバルト複合酸化物 (例えば、 LiCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、リチウムマンガンコバルト複合酸化物 (例えば、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$) である。

【0014】前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム等を用いることができる。

【0015】前記正極層は、さらに導電剤を含んでいてもよい。かかる導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0016】正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0017】前記正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物をアルミニウム箔などの集電体に塗布し、乾燥し、プレスを施すことにより作製される。

【0018】2) 負極

この負極の集電体は、アルミニウムまたはアルミニウム合金である。前記アルミニウム合金としては、Mg、Mn、Cr、Zn、Si、Fe及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属成分を含有するものが好ましい。かかるアルミニウム合金からなる集電体は、強度を向上することができるため、厚さを薄くすることが可能になる。

【0019】前記集電体は、多孔質構造 (例えばメッシュ) にしても良いし、無孔 (例えば、箔) でも良い。

【0020】前記集電体の厚さは、5～50 μm の範囲内にすることが好ましい。

【0021】前記集電体の片面もしくは両面に、リチウムを吸蔵放出する金属または合金と、リチウムを吸蔵放出する化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質を含有する負極層が担持される。

【0022】前記金属または合金としては、例えば、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si及びSeよりなる群から選択される1種以上の元素を含有するものを挙げることができる。中でも、Sb、Bi、SnSb、CoSb、(但し、モル比 x は $0 < x < 3$)、NiSb、(但し、モル比 x は $0 < x < 3$)、FeSb、(但し、モル比 x は $0 < x < 3$) が好ましい。

【0023】前記化合物としては、Sb、Ti、Fe、

V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、Se、B、S、C及びNよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有するものを挙げることができる。かかる化合物としては、例えば、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co及びSiよりなる群から選択される少なくとも1種類の金属の酸化物、前記少なくとも1種類の金属の硫化物、前記少なくとも1種類の金属の窒化物、前記少なくとも1種類の金属の硫化物、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、Se、B、S及びNよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素の炭素化合物、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、B、S及びNよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素のセレン化合物等を挙げることができる。前記金属酸化物としては、 SnO 、 CoO 、 TiO_2 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 、 WO_2 、 Fe_2O_3 、 MoO_2 が好ましい。前記金属硫化物としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 $\text{Li}_{0.5}\text{FeS}_2$ 、 FeS_2 、 FeS 、 SiS_2 、 CoS_2 、 VS_2 、 MnS_2 が好ましい。前記金属窒化物としては、 $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_x\text{N}$ (但し、モル比 x は $0 < x < 3$)、 Li_xMnN_y が好ましい。前記炭素化合物としては、 BCN 、 B_{1-y}C_y (但し、モル比 y は $0 < y < 1$) が好ましい。前記セレン化合物としては、 VSe_2 が好ましい。

【0024】前記負極活物質は、Liの電極電位に対して0.4V以上の電位でリチウムを吸蔵することが好ましい。リチウム吸蔵電位が0.4Vより低くなると、リチウムアルミニウム合金の形成反応が進行し易くなって集電体の微粉化を生じる恐れがある。負極活物質のリチウム吸蔵電位 (Liの電極電位に対する) は、0.4V～3Vの範囲内にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は0.4V～2Vである。

【0025】前記負極は、例えば、負極活物質、導電材及び結着剤を溶媒の存在下で混合し、得られたスラリーを集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製される。

【0026】前記導電材としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックなどの炭素材料を挙げることができ、集電体とリチウムとの反応に与える影響はほとんどない。前記導電材の配合割合は、前記負極活物質100重量部に対して3～20重量部の範囲内にすることが好ましい。

【0027】前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ素系ゴム等を用いることができる。

【0028】3) セパレータ

セパレータには多孔質セパレータを用いる。

【0029】多孔質セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、またはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を挙げることができる。中でも、ポリ

エチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0030】4) 液状非水電解質

この液状非水電解質は、電解質を有機溶媒に溶解することにより調製される。

【0031】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミトリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] などのリチウム塩が挙げられる。

【0032】前記有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート、テトラヒドロフラン

(THF)、2メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF) などの環状エーテル、ジメトキシエタン (DME) などの鎖状エーテル、γ-ブチロラクトン (BL) 等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。

【0033】前記有機溶媒のうち好ましい混合溶媒としては、ECとPC、ECとBL、ECとPCとVC、ECとBLとVC、ECとPCとBL、ECとPCとBLとVCを挙げるができる。中でも、ECとBLとVC、ECとPCとBLとVCが好ましく、この場合、有機溶媒中のBLの体積比率を50体積%以上にし、かつVCの体積比率を0.1~10体積%とすることが望ましい。VCの体積比率のより好ましい範囲は、0.1~2体積%である。

【0034】5) 外装材

この外装材は、例えば、金属板、樹脂層を有するシート等から形成することができる。

【0035】前記金属板は、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。前記金属板の厚さは、0.05~0.25mmの範囲内にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は0.05~0.2mmである。

【0036】前記シートとしては、金属層と、前記金属層を被覆する樹脂層とから構成されることが好ましい。前記シートの厚さは、0.05~0.25mmの範囲内にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は0.05~0.2mmである。前記金属層は、厚さが0.01~0.15mmのアルミニウム箔から形成することが好ましい。一方、前記樹脂層は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂から形成することができる。前記樹脂層は、単層もしくは多層構造にすることができ

る。

【0037】本発明に係る非水電解質二次電池の一例を図1に示す。

【0038】図1は本発明に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。

【0039】電極群1は、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回した構造を有する。前記電極群1は、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回した後、加熱プレスを施すことにより作製される。液状非水電解質は、前記電極群1に含浸されている。このような電極群1は、例えば樹脂層を含むシート製の袋形状をなす外装材2内に収納されている。帯状の正極リード3は、一端が電極群1の正極に接続され、かつ他端が外装材1から延出されている。一方、帯状の負極リード4は、一端が電極群1の負極に接続され、かつ他端が外装材1から延出されている。

【0040】なお、前述した図1においては、電極群における正極、負極及びセパレータの一体化を加熱プレスにより行ったが、接着性を有する高分子により正極、負極及びセパレータを一体化させることができる。

【0041】本発明に係る非水電解質二次電池は、外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納される非水電解質とを具備する。前記負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体と、前記集電体に担持され、かつリチウムを吸蔵放出する金属、リチウムを吸蔵放出する合金及びリチウムを吸蔵放出する化合物よりなる群から選択される少なくとも1種類の負極活物質を含む。

【0042】本発明に係る二次電池によれば、高容量を得ることができると共に、過放電サイクルにおいても長寿命を維持することができる。

【0043】すなわち、負極の集電体としてアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるものを用いると、過放電状態におかれても前記集電体が溶解しないため、0Vまでの過放電が繰り返されても良好なサイクル特性を得ることができる。前記集電体を用いる際、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を使用すると、前記炭素質物のリチウム吸蔵電位 (Li電極に対する) がリチウムアルミニウム合金形成電位よりも低いため、集電体のAl成分とリチウムとが反応してリチウムアルミニウム合金形成反応が進行し、集電体の微粉化が生じる。

【0044】本願発明のように、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる集電体を用いる際、負極活物質としてリチウムを吸蔵放出する金属、合金または化合物を使用することによって、これら負極活物質のリチウム吸蔵電位 (Li電極に対する) がリチウムアルミニウム合金形成電位よりも高いため、集電体とリチウムとの反応を抑制することができ、負極集電体の微粉化を抑制す

ることができる。従って、高容量で、かつ過放電サイクルにおいても長寿命が維持された非水電解質二次電池を実現することができる。

【0045】本発明に係る二次電池において、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si及びSeよりなる群から選択される1種以上を含有する金属または合金と、Sb、Ti、Fe、V、W、Nb、Mo、Mn、Bi、Sn、Co、Si、Se、B、S、C及びNよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物とからなる群より選択される少なくとも1種類を負極活物質として用いることにより、集電体の微粉化をさらに抑制することができる。

【0046】また、本発明に係る二次電池において、前記外装材として樹脂層を含むシートを用いることによって、前記負極の集電体が軽量のアルミニウムまたはアルミニウム合金から形成されていることに併せ、外装材を軽量にすることができるため、二次電池を軽量にすることができ、重量エネルギー密度を向上することができる。特に、前記シートを、厚さが0.01~0.15mmのアルミニウム箔と前記アルミニウム箔の片面もしくは両面に形成される樹脂層とから構成することによって、二次電池をより軽量にできると共に、過放電サイクルにおける外装材の溶解や腐食を防止することができる。

【0047】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0048】（実施例1）

<正極の作製>まず、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）粉末91重量%、アセチレンブラック2.5重量%、グラファイト3重量%及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）4重量%をN-メチルピロリドン（NMP）に加えて混合してスラリーとし、このスラリーを15 μm のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより電極密度が3.0g/cm³の正極を作製した。

【0049】<負極の作製>負極活物質として $\text{Li}_m\text{Ti}_n\text{O}_x$ と、導電材として黒鉛と、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを重量比90:5:5になるようにN-メチルピロリドン（NMP）溶液に加えて混合し、得られたスラリーを厚さが15 μm のアルミニウム箔に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより負極を作製した。

【0050】<電極群の作製>前記正極、厚さ25 μm のポリエチレン製の多孔質フィルムからなるセパレータ、前記負極、前記セパレータの順番に積層した後、渦巻き状に捲回した。次いで、これを90℃で加熱プレスすることにより、幅が30mmで、厚さが3.0mmの扁平状電極群を作製した。得られた電極群を、厚さが40 μm のアルミニウム箔と前記アルミニウム箔の両面に形成されたポリプロピレン層とから構成された厚さが0.1mmのラミネートフィルムからなるバックに収納し、80℃で24時間真空乾燥を施した。

【0051】<液状非水電解質の調製>エチレンカーボネート（EC）、 γ -ブチロラクトン（BL）及びビニレンカーボネート（VC）の混合溶媒（体積比率24:75:1）に電解質としての四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）を1.5mol/L溶解することにより液状非水電解質（非水電解液）を調製した。

【0052】前記電極群を収納したラミネートフィルムバック内に前記液状非水電解質を注入した後、前記バックをヒートシールにより完全密閉し、前述した図1に示す構造を有し、幅が35mmで、厚さが3.2mm、かつ高さが65mmの非水電解質二次電池を製造した。

【0053】（実施例2~14）下記表1に示す負極活物質を用いること以外は、前述した実施例1と同様な構成の非水電解質二次電池を製造した。

【0054】（実施例15~16）負極集電体として下記表1に示す組成のアルミニウム合金を用いること以外は、前述した実施例1と同様な構成の非水電解質二次電池を製造した。

【0055】（比較例1~5）下記表1に示す負極活物質及び負極集電体を用いること以外は、前述した実施例1と同様な構成の非水電解質二次電池を製造した。

【0056】得られた実施例1~16及び比較例3~5の二次電池について、500mAで3.8Vの定電圧充電を3時間行った後、500mAで0Vまで放電する過放電サイクル試験を施した。また、比較例1~2の二次電池について、500mAで4.2Vの定電圧充電を3時間行った後、500mAで0Vまで放電する過放電サイクル試験を施した。前記過放電サイクル試験における1サイクル目の容量（初期容量）とサイクル寿命を測定し、その結果を下記表1に示す。なお、サイクル寿命は、1サイクル目の容量を基準にして80%の容量になるサイクル数とした。

【0057】

【表1】

	負極活物質	負極集電体	初期容量 (mAh)	過放電 サイクル寿命 (サイクル数)
実施例 1	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	アルミニウム	600	300
実施例 2	CoSb_3	アルミニウム	700	200
実施例 3	FeS_2	アルミニウム	700	250
実施例 4	VSe_2	アルミニウム	700	250
実施例 5	$\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_2$	アルミニウム	650	300
実施例 6	WO_2	アルミニウム	550	300
実施例 7	MoS_2	アルミニウム	550	300
実施例 8	SnSb	アルミニウム	650	200
実施例 9	InSb	アルミニウム	600	200
実施例 10	$\text{Li}_{2.6}\text{C}_{0.4}\text{N}$	アルミニウム	650	300
実施例 11	Li_7MnN_4	アルミニウム	650	350
実施例 12	Bi	アルミニウム	700	200
実施例 13	$\text{B}_{0.2}\text{C}$	アルミニウム	500	500
実施例 14	BC_2N	アルミニウム	450	500
実施例 15	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	$\text{Al-Si}(0.4\%)\text{-Mg}(0.7\%)$	600	300
実施例 16	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	$\text{Al-Mg}(3.5\%)\text{-Cr}(0.25\%)$	600	400
比較例 1	黒鉛	銅	500	50
比較例 2	黒鉛	アルミニウム	450	80
比較例 3	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	銅	600	50
比較例 4	InSb	銅	650	40
比較例 5	$\text{B}_{0.2}\text{C}$	銅	450	60

【0058】表1から明らかなように、リチウムを吸蔵放出する金属、合金または化合物からなる負極活物質と、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる負極集電体とを含む負極を備えた実施例1～16の二次電池は、電池容量が高く、かつ比較例1～5に比べて過放電サイクル寿命が長いことがわかる。

【0059】これに対し、銅製集電体を含む負極を備えた比較例1、3～5の二次電池と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物からなる負極活物質及びアルミニウム製集電体を含む負極を備えた比較例2の二次電池は、過放電サイクル寿命が短いことがわかる。

【0060】なお、前述した実施例においては、薄型非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、本発明に係る非水電解質二次電池の形態は薄型に限定されるも

のではなく、薄型の他に角型、円筒型、ボタン型などにすることができる。

【0061】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高容量で、かつ過放電サイクルにおいても長寿命が得られる非水電解質二次電池を提供することができる。

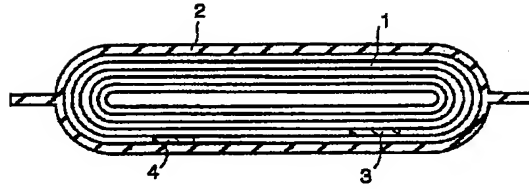
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図。

【符号の説明】

- 1…電極群、
- 2…外装材、
- 3…正極端子、
- 4…負極端子。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 EE05
5H029 AJ05 AK02 AK03 AK16 AL01
AL02 AL03 AL04 AL12 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ04 BJ14
DJ02 DJ07 EJ01 EJ12
5H050 AA07 BA16 BA17 CA05 CA07
CA08 CA09 CA11 CB01 CB02
CB03 CB05 CB12 DA03 DA08